表面改性对碳纤维/酚醛树脂基复合材料摩擦性能的影响*

马小龙[1] 敖玉辉[1,3] 肖凌寒[1,3] 董景隆[1] 张会轩[1,2]

1. 长春工业大学化学与生命科学学院 长春 130012
2. 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022
3. 吉林省碳纤维开发与应用重点实验室 长春 130012

摘 要 使用浓硝酸和硅烷偶联剂(hk550)对PAN基碳纤维(3K)进行表面改性, 以酚醛树脂为基体制备复合材料, 使用扫描电子显微镜(SEM), 傅里叶变换红外光谱(FTIR), 和X射线光电子能谱(XPS)等手段研究了碳纤维的结构和表面特性。用拉伸试验机测量了复合材料的拉伸强度, 用微纳米力学综合测试系统(UNMT-1)测量了复合材料的摩擦性能。结果表明, 用浓硝酸和偶联剂处理可提高碳纤维表面的粗糙度和化学活性, 可改善碳纤维与酚醛树脂基体之间的界面结合, 使复合材料的拉伸强度提高、磨损率降低。

关键词 复合材料, 偶联剂, 表面改性, 碳纤维, 摩损率

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2015)02-0101-07

Effect of Surface Modification of Carbon Fiber on Friction Properties of Carbon Fiber/Phenolic Resin Matrix Composite

MA Xiaolong[1] AO Yuhui[1,3**] XIAO Linghan[1,3] DONG Jinglong[1] ZHANG Huixuan[1,2]

1. Changchun University of Technology, college of chemistry and life science, Changchun 130012, China

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China

3. Jilin Province Key Laboratory of Carbon Fiber Development and Application, Changchun 130012, China

*Supported by the Program of Jilin Province for "Ten Keys" Problems in Transformation of Technology No. ZDZH11003.

Manuscript received July 15, 2014; in revised form November 3, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel:(0431)85716471, E-mail: aoyuhui69@163.com

ABSTRACT Polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber was surface modified with HNO_3 (65-68%) and silane coupling agent (hk550) and of which the structural and surface characteristics of were investigated by SEM, FT-IR, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Then the surface modified carbon fiber reinforced phenolic matrix composites were prepared. The tensile strength and the friction performance of the composites were examined by tensile testing machine and integrated micro-nano-mechanical test system (UNMT-1) respectively. The results showed that the surface modification with HNO_3 and hk550 could enhance the surface chemical activity and roughness of the fibers, resulting in better interfacial adhesion between carbon fibers and phenolic resin matrix, therefore, improved the tensile strength and reduced the wear rate of the composites.

KEY WORDS composite, coupling agent, surface modified, carbon fiber, wear rate

碳纤维具有耐高温、耐摩擦、导电、导热及耐腐蚀等特性, 碳纤维增强的复合材料已经被广泛的用作了摩擦材料, 因为其与钢铁相比有较低的摩擦系数和自润滑性[1]。复合材料在结构上可分为基体相、增强相和界面相, 其中界面相对复合材料的性能有非常重要的作用。它不但是复合材料中增强相和基体相连接的纽带, 也是应力传递的媒介[2]。未经处理的碳纤维表面呈惰性, 与树脂浸润性及两相界面粘接性差, 影响材料的摩擦性能。摩擦材料在摩

* 吉林省"十大"科技转化项目ZDZH11003资助项目。
2014年7月15日收到初稿; 2014年11月3日收到修改稿。
本文联系人: 敖玉辉, 教授

擦过程中碳纤维容易从树脂基体中剥离脱落, 使摩擦系数波动较大, 摩擦稳定性大大降低。因此, 提高纤维复合材料的界面结合强度是制备性能优异的摩擦复合材料的关键。而对碳纤维进行表面处理, 提高其比表面积, 增加表面活性官能团, 是提高其与树脂界面结合力的关键[3, 4]。目前有很多方法用于改性碳纤维表面以提高复合材料的性能, 如化学方法[5], 电化学法[6], 等离子处理[7, 8]等。相比于其他方法, 浓硝酸氧化法所需实验设备简单, 一般条件下就能进行操作, 氧化后再通过偶联剂处理, 能有效地增加碳纤维的表面活性, 与树脂基体实现化学键结合, 提高碳纤维与树脂基体的界面粘结性。

本文用浓硝酸和hk550硅烷偶联剂对碳纤维进行表面处理, 用SEM, FTIR, XPS分析碳纤维表面处理后的形貌以及活性基团的变化。将不同表面处理后的碳纤维制成碳纤维酚醛树脂复合材料试样, 用SEM观察试样的脆断面和磨痕形貌。用微纳米力学综合测试系统(UNMT-1)对试样进行摩擦测试, 分析不同试样的摩擦性能。

1 实验方法

1.1 复合材料的制备

将过量的苯酚放入装有搅拌器和冷凝管的500 ml四口烧瓶中, 在WC/09-05恒温水浴箱中加热到80−100℃, 之后依次放入甲醛(37%)溶液、催化剂草酸(99.5%)和醋酸锌, 调节PH<3, 后加入腰果壳油, 反应4 h, 减压蒸馏脱去水和游离酚后出料。最后在制得的酚醛树脂中加入固化剂六次甲基四胺(树脂质量的6%), 混合均匀后再加入一定量的乙醇, 配制成酚醛树脂溶液, 作为预浸料使用。

将PAN基碳纤维(3K)纺织成碳纤维布, 用丙酮浸泡24 h以去除上浆剂和杂质, 再用蒸馏水超声清洗0.5 h, 最后在100℃下干燥。将碳纤维布用浓硝酸浸泡0.5, 1.5, 3 h, 分别记为CF-0.5 h, CF-1.5 h, CF-3 h, 用蒸馏水洗涤至中性后干燥。将上述碳纤维布分别用预先配制好的2%的hk550硅烷偶联剂(分析纯)溶液浸泡3 h, 分别记为CF-A-0.5 h, CF-A-1.5 h, CF-A-3 h, 之后取出放入烘箱110℃干燥, 以固化该硅烷。

将准备好的碳纤维布分别放入酚醛树脂预浸料中浸渍, 然后放入烘箱中蒸发溶剂, 重复操作以使酚醛树脂均匀充分的浸渍到碳纤维布中, 生成复合涂层。再放入40℃真空烘箱内保温12 h, 然后放入磨具在170℃, 5 MPa下固化20 min, 得到复合材料: 分别记为CFRP-0.5 h, CFRP-1.5 h, CFRP-3 h, CFRP-A-0.5 h, CFRP-A-1.5 h, CFRP-A-3 h。

1.2 性能测试

用JSM-5600型扫描电镜, 加速电压为25 KV, 观察碳纤维表面, 复合材料的脆断面和摩损表面形貌。对浓硝酸处理不同时间的碳纤维进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析, 用KBr压片方法, 扫描范围500−4000 cm^{-1}。用ESCALAB 250型配有Al的 $K\alpha$ X射线光谱仪对碳纤维表面进行XPS分析。用3365

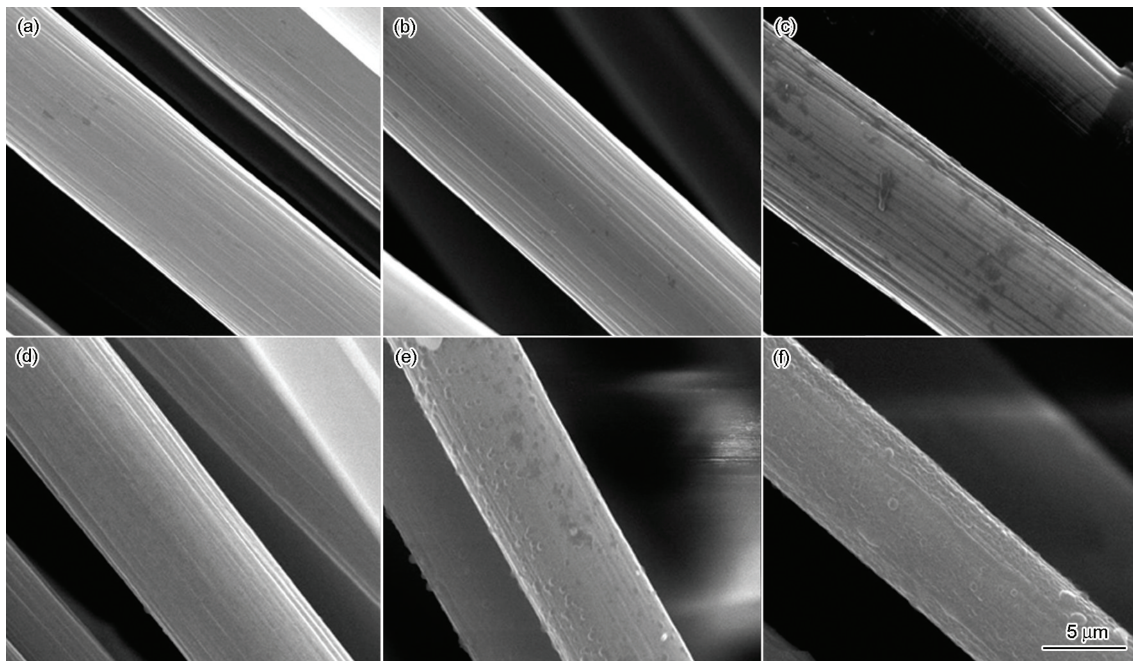


图1 碳纤维处理前后的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of carbon fibers before and after treatment (a) CF, (b) CF-0.5 h, (c) CF-3 h, (d) CF-A-0.5 h, (e) CF-A-1.5 h, (f) CF-A-3 h

型材料拉伸试验机测试材料的拉伸性能。使用微纳米力学综合测试系统(UNMT-1)测试复合材料的摩擦性能, 负载压力为10 N。

2 结果和讨论

2.1 碳纤维表面形貌分析

图1中a-f分别为CF, CF-0.5 h, CF-3 h, CF-A-0.5 h, CF-A-1.5 h, CF-A-3 h的扫描电镜照片。如图1a所示, 未处理的碳纤维表面平滑, 凹槽较少, 这是制备过程中产生的。浓硝酸氧化3 h后碳纤维表面出现明显的凹槽, 如图1c。氧化时间较短时, 偶联剂较少的附着在碳纤维表面, 如图1d。随着氧化时间的增加偶联剂较好的附着在碳纤维的表面, 如图1f, 说明浓硝酸氧化碳纤维3 h后hk550偶联剂能够有效的包裹碳纤维。

2.2 红外光谱分析

图2给出了碳纤维的红外图谱。将浓硝酸处理后的碳纤维用蒸馏水洗涤至中性, 烘干后进行红外测试。根据红外光谱分析浓硝酸处理前后碳纤维表面的官能团变化。随着浓硝酸氧化时间的增加, 如图中CF-3h, 在3446 cm^{-1}和1749 cm^{-1}处可观察到-OH和C=O的特征吸收峰。但是, 浓硝酸处理时间较短的碳纤维(CF-0.5 h和CF-1.5 h)中-OH和C=O特征吸收峰不明显。可以推断, 浓硝酸处理碳纤维3 h可有效的增加碳纤维表面的活性基团。

2.3 碳纤维表面XPS分析

图3中的XPS光谱给出了在碳纤维中占主要成分的碳(C1s, 285 eV)和氧(O1s, 530 eV)的特征峰。处理不同时间后碳纤维表面的元素分析示于表1。随着浓硝酸氧化时间的增加碳元素的含量逐渐降低, 氧化后碳纤维表面生成含氧基团, 碳纤维表面的含氧量和O/C随着氧化时间的增加而增加。浓硝酸氧化3 h后, 碳纤维表面的含氧量较未处理的碳纤维增加了52.7%。

图4中, 在280−295 eV, 可以观察到一个宽的碳峰, C1s峰可分为三个不同的高斯峰, 分别是C-C (284.6 eV), C-O-C(286 eV), O-C=O(288 eV)。不同碳纤维试样的C1s峰存于表2, 随着氧化时间的增加C-C键逐渐减少, 而C-O-C, O-C=O键逐渐增加, 促进了碳纤维与偶联剂之间的化学键结合。如图5所示, 偶联剂首先水解, 产生的硅羟基再与碳纤维表面的氧形成氢键, 进一步转化成共价键。剩余的硅羟基与酚醛树脂基体反应产生化学键, 提高了碳纤维与酚醛树脂之间的界面结合强度。

2.4 材料的断面形貌

图6中, a-f分别是试样CFRP-0.5 h, CFRP-1.5 h,

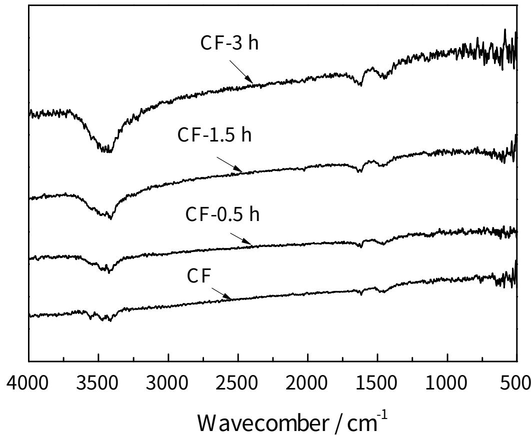


图2 碳纤维的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of carbon fibe

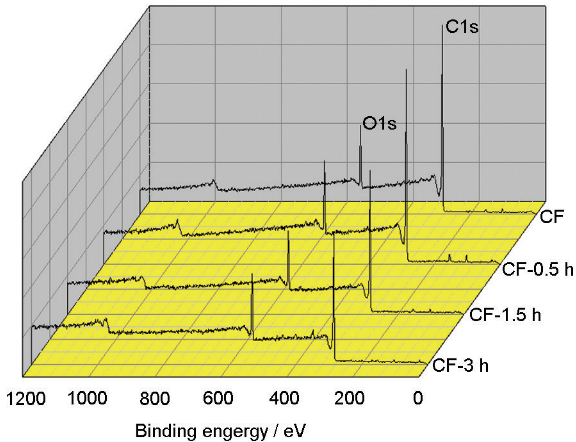


图3 不同试样的XPS光谱
Fig.3 XPS wide scan spectra of different samples

表1 不同处理后碳纤维表面元素分析
Table 1 Element analysis on the surface of carbon fibers with different treatment

Sample	Element atomic fraction/%			O(1s)/C(1s)%
	C(1s)	O(1s)	N(1s)	
CF-0 h	87.4	12	0.6	13.73
CF-0.5 h	83.6	14.28	2.12	17.08
CF-1.5 h	81.47	15.86	2.67	19.47
CF-3 h	79.25	18.32	2.44	23.12

CFRP-3 h, CFRP-A-0.5 h, CFRP-A-1.5 h, CFRP-A-3 h 的断面扫描电镜照片。图 6a-c 显示, 碳纤维上黏附的树脂较少, 孔洞较多, 且纤维拔出较长。这表明, 在断裂过程中基体裂纹沿着界面方向延伸, 基体传递载荷的作用发挥不充分, 破坏大部分发生在界面上。图6d-f显示, 碳纤维上粘附树脂基体较多, 纤维拔出较少, 孔洞相对较少, 出现平滑的断面。这表明, 在断裂过程中基体裂纹沿着界面扩展较短, 碳纤维和

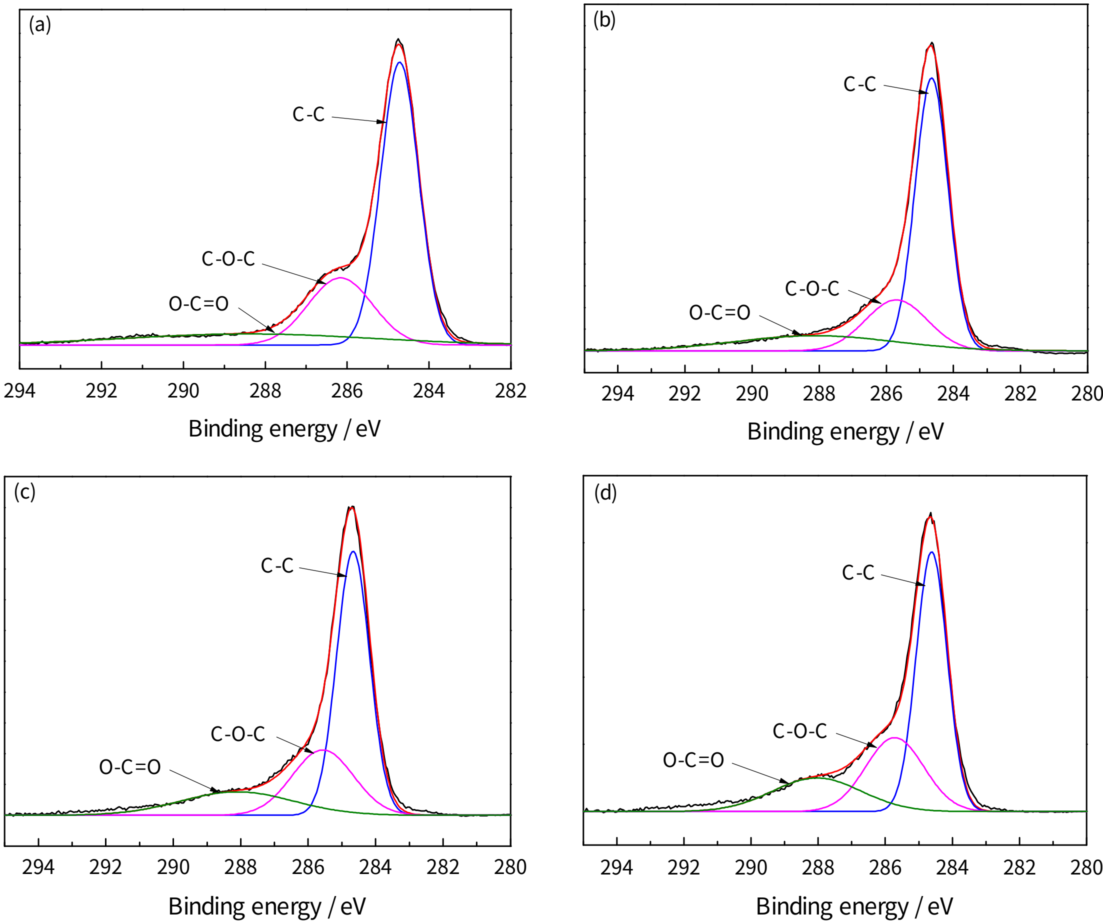


图4 不同试样的C1s光谱

Fig.4 C1s XPS narrow-scan spectra of different samples (a) CF, (b) CF-0.5 h, (c) CF-1.5 h, (d) CF-3 h

表2 碳纤维表面官能团含量

Table 2 Surface functional components obtained from the deconvolution of C1s peaks

Samples	CF	CF-0.5 h	CF-1.5 h	CF-3 h
C-C	0.679	0.616	0.568	0.52
C-O-C	0.17	0.216	0.26	0.28
O-C=O	0.151	0.167	0.17	0.20

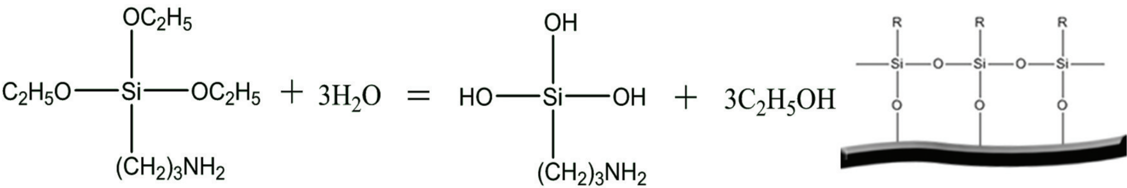


图5 hk550水解过程与碳纤维反应示意图

Fig.5 hk550 hydrolysis structure and reaction with CF diagram

基体一起断裂。此时基体可将载荷较好的传递给碳纤维, 破坏方式主要为树脂基体和碳纤维横向的综合作用。因此可以推断, 碳纤维经过偶联剂处理后碳纤维与酚醛树脂基体之间界面结合有所提高。

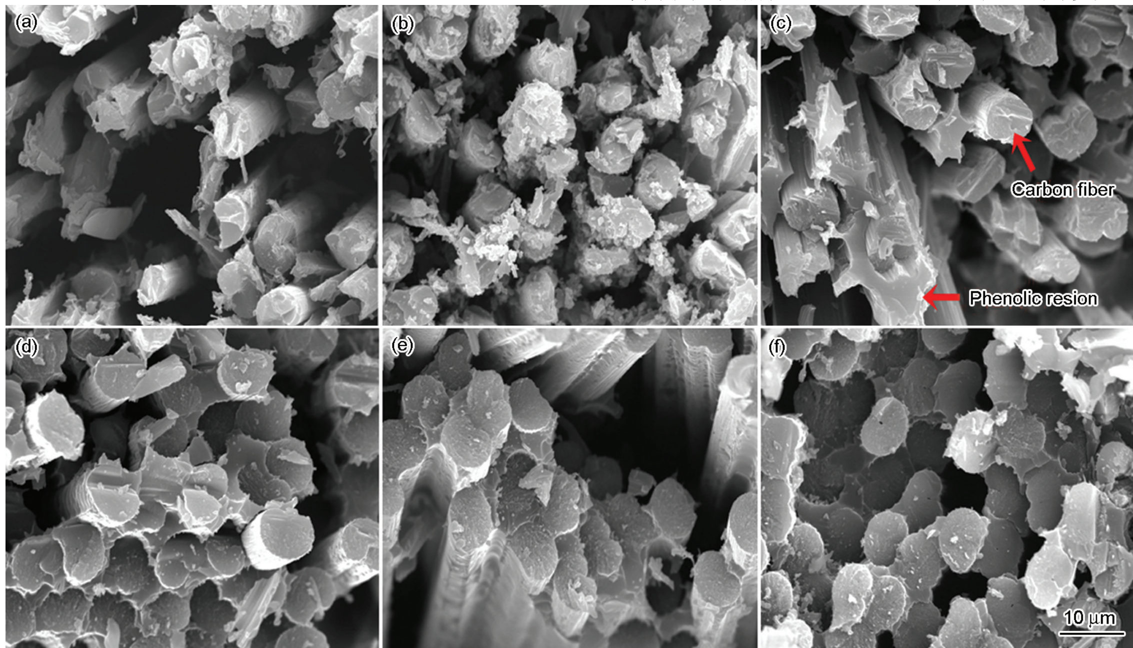


图6 不同试样的断口SEM照片

Fig.6 SEM fractographs of different sample (a) CFRP-0.5 h, (b) CFRP-1.5 h, (c) CFRP-3 h, (d) CFRP-A-0.5 h, (e) CFRP-A-3 h

2.5 材料的拉伸强度

图7给出了几种复合材料的拉伸强度, 可见碳纤维仅通过浓硝酸氧化处理所制备的复合材料拉伸强度较低。碳纤维通过浓硝酸和偶联剂综合处理后碳纤维与酚醛树脂基体之间为化学键结合, 界面结合力增大, 使复合材料拉伸强度明显提高。

2.6 摩擦性能

图8给出了复合材料摩擦过程示意图。可以看出, 摩损前材料表面平滑, 碳纤维有序排列。在磨损过程中对偶件左右平移, 碳纤维受到对偶件的摩擦作用, 从酚醛树脂基体中剥离。若碳纤维与酚醛树脂基体有较强的界面结合, 树脂基体的包裹将减少碳纤维的剥离, 降低材料的磨损率。磨损后材料表面产生酚醛树脂和碳纤维碎屑, 碳纤维碎屑起到了自润滑作用, 磨损形式为磨粒磨损。图9给出了复合材料磨损前后的SEM照片。图9a为复合材料磨

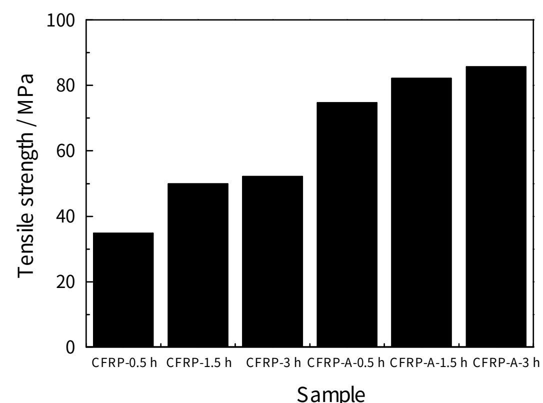


图7 复合材料的拉伸强度

Fig.7 Tensile strength of the composites

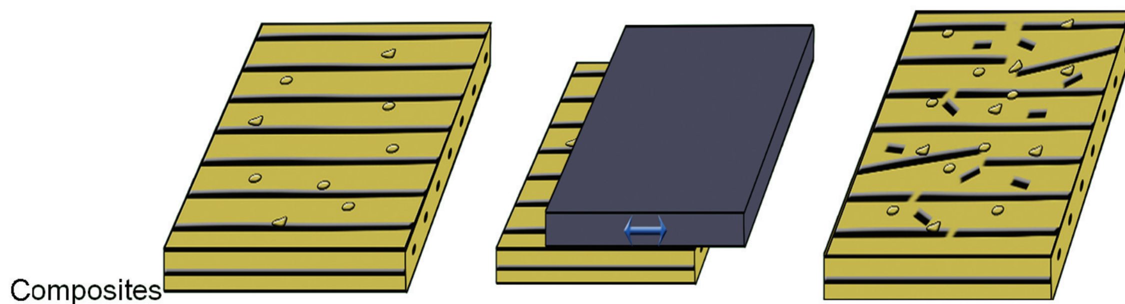


图8 复合材料的磨损过程示意图

Fig.8 Schematic wear process of composites

损前表面形貌, 材料表面平整。图9b、c分别为复合材料CFRP-0.5 h和CFRP-A-3 h磨损后的磨痕形貌, 图9d、e分别为放大照片。如图9b所示, 复合材料CFRP-0.5 h严重磨损, 纤维从基体中剥离破碎, 摩擦表面产生大量的纤维碎屑。如图9c所示, 复合材料CFRP-A-3 h磨损表面较为平滑, 碳纤维受到树脂基体的包裹, 只有较少数纤维剥离破碎。综上所述, 碳纤维经过浓硝酸和偶联剂综合处理后, 复合材料磨在损过程中碳纤维剥离得到改善。

图10给出了复合材料CFRP-0.5 h, CFRP-1.5 h, CFRP-3 h, CFRP-A-0.5 h, CFRP-A-1.5 h, CFRP-A-3 h的动态摩擦系数, 负载为10 N, 滑动速度为5 mm/s。图中每个点对应的是该材料的瞬时摩擦系数, 摩擦系数随着时间变化而上下波动, 波动幅度有所不同。其原因是, 摩擦表面形貌和碎屑数量不同。复合材料的平均摩擦系数如图11所示。在复合材料的摩擦过程中碳纤维从基体中剥离, 散落在磨损面, 起到了润滑剂的作用。界面结合较差的复合材料

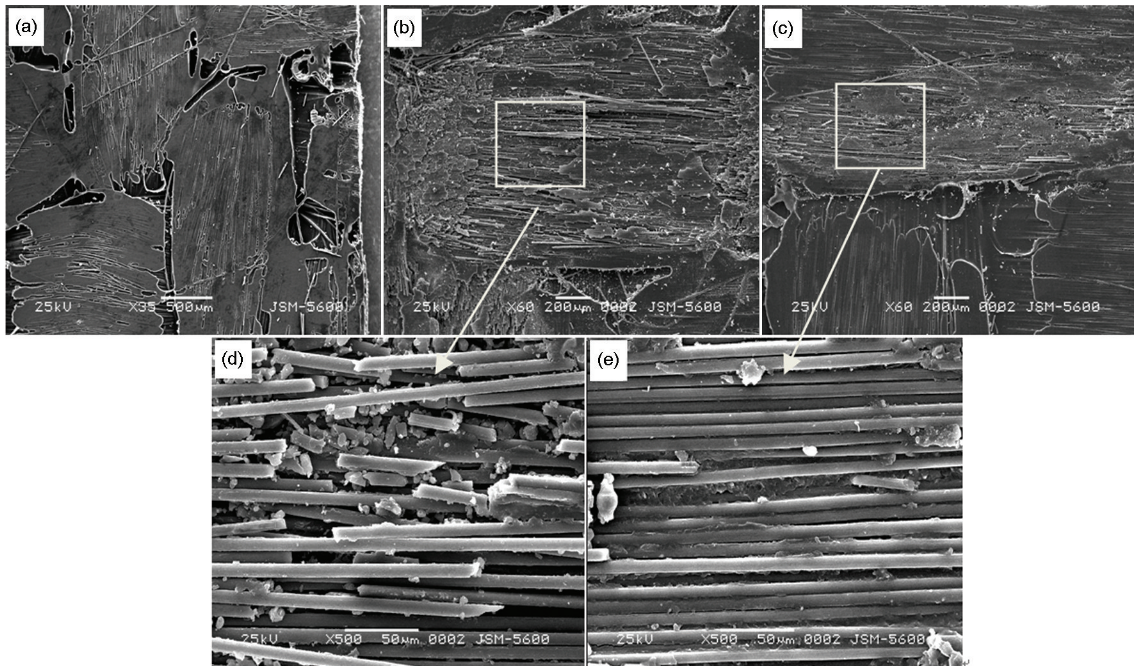


图9 复合材料磨损表面的SEM照片

Fig.9 SEM pictures of the worn surfaces of the composites

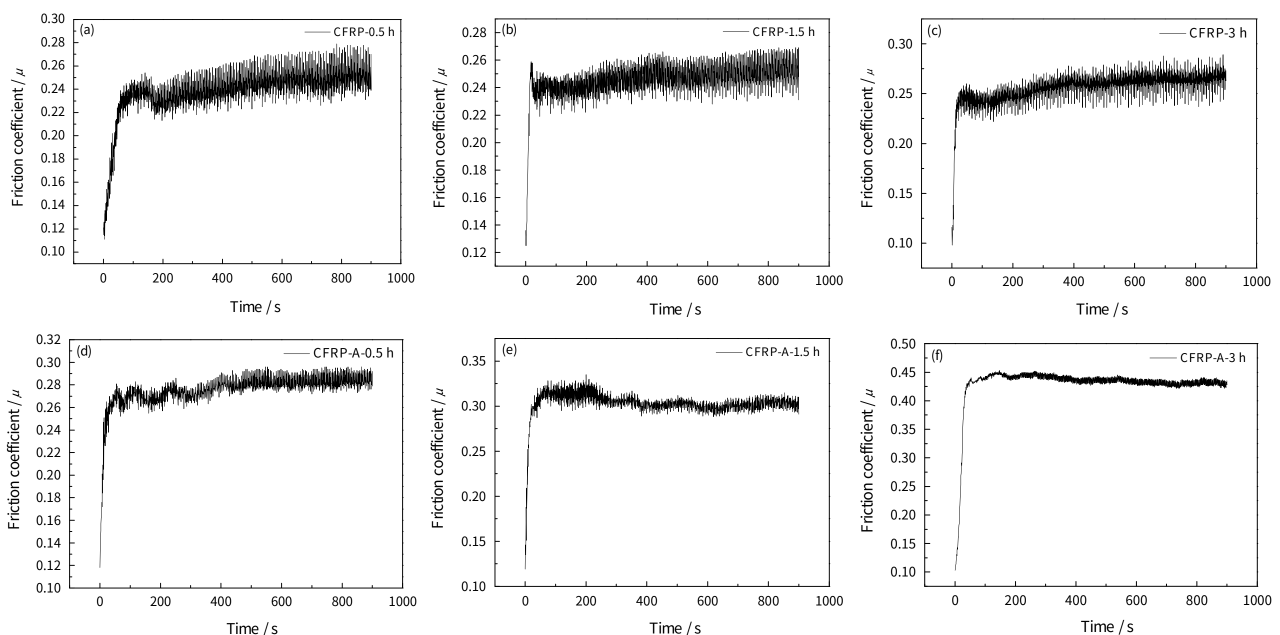


图10 不同试样的动态摩擦系数

Fig.10 Dynamic friction coefficient of different sample

CFRP-0.5 h, CFRP-1.5 h, CFRP-3 h 摩擦表面散落的碳纤维较多, 导致摩擦系数较小。当界面结合较好时碳纤维受到酚醛树脂的包裹, 摩擦过程中不易脱落, 摩擦表面酚醛树脂较多, 而纯的酚醛树脂摩擦系数比碳纤维大[9], 所以复合材料 CFRP-A-0.5 h, CFRP-A-1.5 h, CFRP-A-3 h 有较大的摩擦系数。

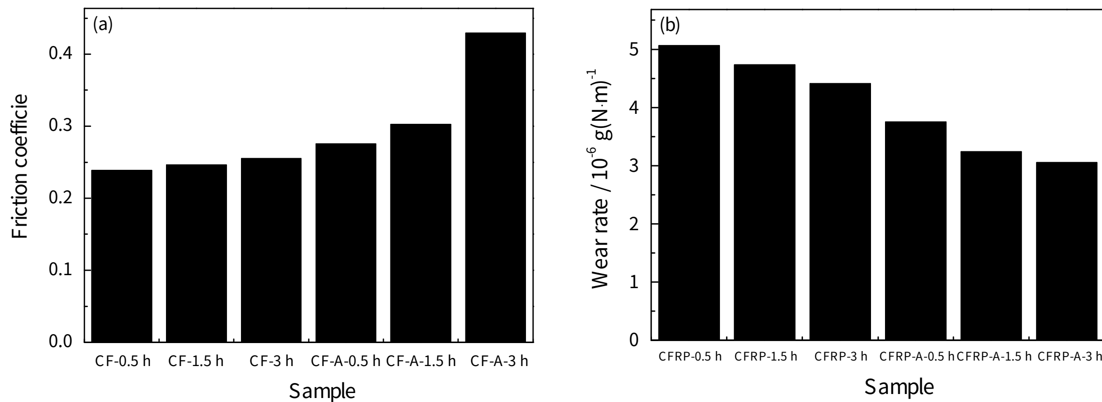


图 11 复合材料的摩擦系数和磨损率

Fig.11 Friction coefficient and wear rate of composites

使用公式 $w=\dfrac{\Delta m}{N\cdot T\cdot V}$ 计算复合材料的质量磨损率, 其中Δm为磨损量, 负载压力N为10 N, 磨损时间 T为3 h, 磨损速度 V为5 mm/s。计算出的复合材料的磨损率, 如图11所示。由图11可见, 碳纤维仅通过浓硝酸氧化处理所制备的复合材料磨损率较大, 通过偶联剂处理后所制备的复合材料界面结合较好, 摩擦过程中减少了碳纤维的剥离脱落, 磨损率降低了39.7%, 材料的耐磨性能得到改善。

3 结　论

随着浓硝酸氧化时间的增加碳纤维表面凹槽不断加深, 活性官能团不断增多。浓硝酸氧化3 h后碳纤维表面的含氧量较未处理的碳纤维增加了52.7%, hk550偶联剂能较好的附着在碳纤维表面, 改善了碳纤维与酚醛树脂的界面结合。

用浓硝酸和硅烷偶联剂hk550对碳纤维进行表面改性, 是提高其复合材料界面结合力的有效途径, 所制备的复合材料拉伸强度增大, 摩擦系数较大, 磨损率较小。浓硝酸处理碳纤维时间3 h后加入硅烷偶联剂, 所制备的复合材料拉伸强度为85.79 MPa, 摩擦系数为0.43, 磨损率为3.056×10^{-6} g(N•m)$^{-1}$。

参 考 文 献

1 Wang YQ, Li J, Sliding wear behavior and mechanism of ultrahigh molecular weight polyethylene, Mater Sci Eng A, **266**, 155(1999)

2 YU Dagang, LIN Youxi, GAO Chenghui, Research progress in frictional properties at high-temperature of friction materials based on phenolic resin, Engineering Plastics Application, **37**(5), 82(2009)
(余大刚, 林有希, 高成辉, 酚醛树脂基摩擦材料高温摩擦性能的研究进展, 工程塑料应用, **37**(5), 82(2009))

3 Phil E. Vickers, John F. Watts, Christian Perruchot, Mohamed M. Chehimi, The surface chemisty and acid-base properties of a pan based carbon fibre, Carbon, **38**, 675(2000)

4 Yanjun Xie, Callum A.S. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz, Carsten Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, Composites: Part A, **41**, 806(2010)

5 Masahiro Toyoda, Hiroshi katoh, Michio Inagaki, Intercalation of nitric acid into carbon fibers, Carbon, **39**, 2231(2001)

6 Manabu Ishifune, Ryuhei Suzuki, Yasuo Mima, Kumao Uchida, Natsuki Yamashita, Shigenori Kashimura, Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its utilization to the prepatation of functional electrode, Electrochimica Acta, **51**, 14 (2005)

7 Keming Ma, Baichen Wang, Ping Chen, Xia Zhou, Plasma treatment of carbon fibers: non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites, Applied surface Science, **257**, 3824(2011)

8 Hua-Chiang Wen, Koho yang, Keng-Ling Ou, Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers, Surface & Coatings Technology, **200**, 3166(2006)

9 Nam PS, *Tribophysics*, New Jersey: Prentice-Hall; 1986. pp. 63-102